



TITLE:

鉛ナトリウム合金とハロゲン化エ  
チルとの反応に関する研究(  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

三島, 茂次

---

CITATION:

三島, 茂次. 鉛ナトリウム合金とハロゲン化エチルとの反応に関する研  
究. 京都大学, 1967, 理学博士

ISSUE DATE:

1967-07-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212332>

RIGHT:

【 46 】

氏 名	三 島 茂 次 み しま しげ じ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 214 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 7 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	鉛ナトリウム合金とハロゲン化エチルとの反応に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 後藤良造 教授 国近三吾 教授 大杉治郎 教授 加治有恒

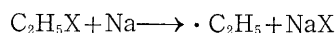
論 文 内 容 の 要 旨

本論文は各種の鉛ナトリウム合金と各種のハロゲン化エチルとによって四エチル鉛 ( $C_2H_5)_4Pb$  の生成する反応性を系統的に調べ、反応副生成物として塩化三エチル鉛 ( $C_2H_5)_3PbCl$  が生成すること、および鉛ナトリウム合金と塩化エチルとの反応においてエチル基が存在することとを明らかにし、さらにこの反応がハロゲン化エチルとナトリウムとの反応に類似していることにもとづいて、この反応機構の検討にまで及んだものである。

主論文第1部では、各種の鉛ナトリウム合金と各種のハロゲン化エチルとから四エチル鉛を生成する温度条件とその反応性を、エチルアルコールのような触媒を添加した場合と、しない場合とについて、それぞれ系統的に調べ、特に鉛ナトリウム合金と塩化エチルとを反応させて得られた生成物から微量ではあるが、白色針状の結晶を分離し、その結晶が塩化三エチル鉛であることを見出した。そしてこのものの生成機構に四エチル鉛がその生成中分解しやすいので、その分解過程において生成する二エチル鉛 ( $C_2H_5)_2Pb$  と塩化エチルとが反応して生成するのと、四エチル鉛生成過程において生ずる六エチル鉛 ( $C_2H_5)_6Pb_2$  が塩化エチルと反応して生成するのと、二様式のあることを明らかにした。さらに、鉛ナトリウム合金と各種ハロゲン化エチル、すなわち塩化エチル、臭化エチル、およびヨウ化エチルをそれぞれ反応させて四エチル鉛の生成率を調べ、これらのうち塩化エチルが最も反応性に富み、ヨウ化エチルは全然反応しないことを認めた。そしてこのような反応性の差異は、1) ハロゲン化エチルが鉛ナトリウム合金の内部に浸透し、合金内部で反応が起こり、かきまぜることによって合金が砕けやすくなること、2) ハロゲン化エチルの浸透力が合金の性質によって影響されると同時に、ハロゲン化エチルの分子の大きさや、蒸気圧の大小による、ことの二点が要因であることを指摘した。

主論文第2部では、鉛ナトリウム合金とハロゲン化エチルとの反応により四エチル鉛を生成する場合の初期段階における反応機構を検討した。ハロゲン化エチルと活性鉛あるいはナトリウムとの反応性を調べ、ハロゲン化エチルと鉛ナトリウム合金との反応性は、ハロゲン化エチルとナトリウムとの反応性に全く類

似していることを明らかにし、鉛ナトリウム合金とハロゲン化エチルとの反応で生成したガスをガスクロマトグラフを用いて精細に分析し、エタン、エチレン、およびプロパンなど12種類が存在することを確かめた。さらに、鉛ナトリウム合金と塩化エチルとの反応において、クメンを添加することによって、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンが、またクメンの中に分散したナトリウムと臭化エチルあるいはヨウ化エチルとの反応において、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンがそれぞれ得られた。これらの実験結果とウルツ反応などを併せ考察して、鉛ナトリウム合金とハロゲン化エチルとの反応の初期段階における反応機構は、合金中のナトリウムとハロゲン化エチルとが反応して、遊離のエチル基が生成し、これが主役を演ずるものであることを提唱した。

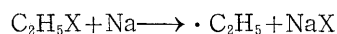


(X……ハロゲン)

参考論文その1は、リン酸触媒によるプロピレンの重合を検討し、重合生成物の質量スペクトル分析を行なって、異状重合を認めたものである。その2とその3とは、木材の寸法安定効果と耐水・耐候性に対する塗膜性能の関係を論じたものであり、その4とその5とは、松脂岩と硫化鉛鉱とについての焼成条件および製錬法について検討を加えたものである。

## 論文審査の結果の要旨

鉛ナトリウム合金とハロゲン化エチルとが反応して四エチル鉛を生成する反応は、古く1852年頃から知られていたが、鉛ナトリウム合金およびハロゲン化エチルの種類によって反応性にいちじるしい差異を生ずる理由や反応の副生成物について十分な検討がなされていなかっただけでなく、その反応機構すら明らかにされてはいなかった。申請者は、主論文第1部、第2部を通じて各種の鉛ナトリウム合金と各種のハロゲン化エチルとから、四エチル鉛を生成する温度条件とその反応性とを系統的に調べ、鉛ナトリウム合金とハロゲン化エチル、すなわち塩化エチル、臭化エチルおよびヨウ化エチルをそれぞれ反応させてこれらのうち塩化エチルが最も反応性に富み、ヨウ化エチルは全然反応しないことを認めている。また、鉛ナトリウム合金と塩化エチルとを反応させて得られた生成物から微量の白色針状結晶を分離し、この結晶が塩化三エチル鉛であることを見出し、その生成機構を明らかにしている。さらに、ガスクロマトグラフを駆使して、鉛ナトリウム合金とハロゲン化エチルとの反応で生成してくるガスを精細に分析し、エタン、エチレンおよびプロパンなど12種類が生成することを確かめ、また、反応中にクメンを添加することによって、遊離のエチル基が生成することを明らかにし、これらの実験結果とウルツ反応などを併せ考察して、この反応の初期段階における反応機構は、次式のように遊離のエチル基が生成し、これが主役を演ずるものであることを提唱している。



(X……ハロゲン)

参考論文5編は、プロピレンの異状重合、木材寸法安定効果および松脂岩と硫化鉛鉱とについての焼成条件および製錬法について検討を加えたものでいずれも興味がある。

要するに、申請者三島茂次は、四エチル鉛という頗る有毒で取り扱いの困難な化合物の合成に関し、反

応性や反応条件，反応初期における機構などを明らかにしたのであって，有機化学の反応および合成の面に寄与するところが少なくない。参考論文と併せて，申請者は有機化学について，研究能力と学識とを十分そなえていることがうかがわれる。

よって，本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。